

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

51

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 08 9/26  
C 08 f, 47/24

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 39 b4, 29/26  
39 b4, 47/24

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 1 569 262

Aktenzeichen: P 15 69 262.3 (P 33182)

Anmeldetag: 12. Dezember 1963

Offenlegungstag: 21. Mai 1970

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 12. Februar 1963

33

Land: V. St. v. Amerika

31

Aktenzeichen: 257882

54

Bezeichnung: Verfahren zum Abtrennen von Polyvinylbutyral aus einem aus Polyvinylbutyral und einem Weichmacher bildenden Gemisch

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa. (V. St. A.)

Vertreter: Beil, Dr. E.; Hoepfner, A.; Wolff, Dr. H. J.; Beil, Dr. H. C.;  
Rechtsanwälte, 6230 Frankfurt-Höchst

72

Als Erfinder benannt: Grover, Martin M., Upper Montclair; Marks, Jerome B.,  
Bloomfield; N. J. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 16. 6. 1969  
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED.

RECHTSANWÄLTE  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. WALTER BEIL  
ALFRED HOEPPENER  
DR. JUR. DIPL.-CHEM. H.-J. WOLFF  
DR. JUR. HANS CHR. BEIL

1569262

24. Nov. 1969

623 FRANKFURT AM MAIN-HÖCHST  
ADELONSTRASSE 58

Unsere Nr. 10311

PPG Industries, Inc.  
Pittsburgh, Pen., V.St.A.

Verfahren zum Abtrennen von Polyvinylbutyral aus einem  
aus Polyvinylbutyral und einem Weichmacher bildenden  
Gemisch.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ab -  
trennen von Polyvinylbutyral aus einem homogenen aus  
Polyvinylbutyral und einem Weichmacher bestehenden Ge-  
misch, das dadurch gekennzeichnet ist, daß das Gemisch  
mit einer flüchtigen Flüssigkeit, in der der Weichmacher  
löslicher ist als Polyvinylbutyral, bestehend aus:

- a) mindestens einer Verbindung wie aliphatische  
Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 Kohlenstoff-  
atomen, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe  
mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, Butyläther  
oder Nitromethan und/oder
- b) aromatische Kohlenwasserstoffe, 1,1,1-Trichlor-  
äthan, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylendichlorid,

BAD ORIGINAL

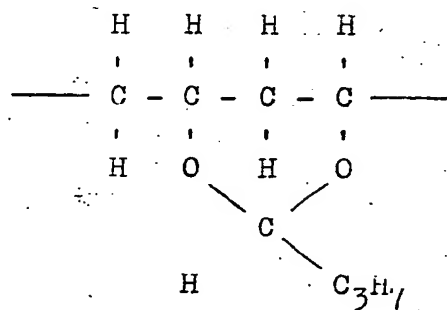
009821/1860

- 2 -

Aceton, Diisobutylketon, Acetonvlaceton,  
Äthylacetat, Isopropylacetat, Amylacetat oder  
Nitropropan,

- c) 0 bis etwa 40 Gew.% Chloroform, Triclor-  
äthylen, Propylendichlorid, Methyläthylketon,  
Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Butyl-  
acetat oder 2-Amino-2-äthyl-1-propanol und
- d) 0 bis etwa 30 Gew.% Dioxan, Isophoren, Alkoho-  
le mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, Diaceton-  
alkohol oder Äthylenglykolmonoäthyläther, in  
Kontakt gebracht und die flüssige Phase vom  
Polyvinylbutyral abgetrennt wird.

Polyvinylbutyral ist butyrolaldehyd-modifizierter  
Polyvinylalkohol und besteht hauptsächlich aus Einhei-  
ten der Formel:



Ein wichtiger industrieller Verwendungszweck für  
Polyvinylbutyrol ist seine Anwendung als Hauptbestandteil

009821/1860

BAD ORIGINAL

der Zwischenschicht in den Glasverbundeinheiten, welche allgemein als Sicherheitsglas bekannt sind und gewöhnlich zur Herstellung von Auto- und Flugzeug-Windschutzscheiben und dergleichen verwendet werden. Jährlich werden mehrere Millionen Kilo Polyvinylbutyralfilm für diesen Zweck verwendet. Ein typisches Polyvinylbutyralharz, das zur Herstellung dieser Filme verwendet wird, hat einen Butyralgehalt von etwa 80 %, einen Hydroxylgehalt von etwa 17,5 %, ausgedrückt als Polyvinylalkohol und einen Acetalgehalt von etwa 2,5 %, ausgedrückt als Polyvinylacetat.

Der auf diese Weise verwendete Film enthält wesentliche Mengen Weichmacher neben dem Polyvinylbutyral, gewöhnlich etwa 30 %, doch enthalten in einigen Fällen handelsübliche Materialien etwa 16 % Weichmacher. Zur Herstellung dieser Autoglasverbundeinheiten werden fast ausschließlich Produkte verwendet, welche im Handel als "Saflex" und "Butacite" bekannt sind. In diesen handelsüblichen Materialien ist im allgemeinen der Weichmacher Triäthylenglycol-di(2-äthylbutyrat) enthalten. Andere Weichmacher für Polyvinylbutyral sind Dioctylphosphat, Dibutylsebacat und ähnliche Materialien, welche mit Polyvinylbutyral verträglich sind und eine lösende Wirkung auf dieses ausüben. Die Erfindung ist deshalb auf Polyvinylbutyral anwendbar, welches einen derartigen Weichmacher enthält.

Während der verschiedenen Verarbeitungsstufen bei der Herstellung der Glasverbundeinheiten, welche eine Polyvinylbutyral-Zwischenschicht enthalten, wird ein beträchtlicher Teil des Polyvinylbutyralfilms abge -

- 4 -

schnitten und entfernt oder auf sonstige Weise vernichtet. Der größte Teil des vernichteten Materials entspricht nicht mehr den hohen optischen und anderen Normen, die zur Verwendung in Sicherheitsglasanwendungen erforderlich sind und ist daher für diesen Zweck unbrauchbar. In den meisten Fällen ist auch der zerbrochene oder abgezogene Polyvinylbutyralfilm für andere Verwendungszwecke ungeeignet, worin Polyvinylbutyral erforderlich ist, da der Weichmacher in großen Mengen anwesend ist. Z.B. lassen sich keine guten wärmebeständigen Klebstoffe, in welchen Polyvinylbutyral ein Hauptbestandteil ist, unter Verwendung von Polyvinylbutyral, welches den oben genannten Weichmacher enthält, herstellen, da die Anwesenheit des Weichmachers zu einer Schwächung des Klebstoffes führt.

Trotz der geringen Kosten des in großen Mengen anfallenden Polyvinylbutyralfilmabfalls und trotz der verschiedenen anderen Verwendungszwecke für Polyvinylbutyral und seine viel höheren Kosten in reinem Zustand wurde dieser Abfall nicht für andere Zwecke verwendet, da der Weichmacher auf das Fehlen eines brauchbaren Verfahrens zur Abtrennung des Polyvinylbutyrals vom Weichmacher zurückzuführen sein. Es zeigt sich, daß man es bisher als unmöglich ansah, das Polyvinylbutyral zu gewinnen, was größtenteils darauf zurückzuführen ist, daß das bei der Sicherheitsglasherstellung verwendete Polyvinylbutyral in innigem und homogenem Gemisch mit dem Weichmacher in Platten- oder Filmform gepreßt wird. Außerdem scheinen bestimmte für seine Verwendung in Sicherheitsglaszwecken notwendige Eigenschaften die An-

009821/1860

BAD ORIGINAL

wendung bekannter Abtrennungsverfahren bei diesen Produkten auszuschließen.

Es wurde nun gerunden, daß sich der Weichmacher von den bei der Sicherheitsglasherstellung verwendeten Polyvinylbutyralmaterialien durch ein verhältnismäßig einfaches und überraschend wirksames Verfahren abtrennen läßt. Dieses Verfahren besteht darin, daß man das den Weichmacher enthaltende Polyvinylbutyral mit einer flüchtigen Flüssigkeit in Berührung bringt, in welcher der Weichmacher im wesentlichen stärker löslich als Polyvinylbutyral ist und die erhaltene flüssige Phase von dem Polyvinylbutyral abtrennt. Diese Behandlung entfernt den Weichmacher von dem Polyvinylbutyralmaterial, auch wenn es eng mit dem Polyvinylbutyral verbunden ist, wie dies bei den zur Herstellung von Sicherheitsglas verwendeten Filmen der Fall ist. Bis zu 95 % des Weichmachers oder mehr werden wirksam und wirtschaftlich entfernt, sodaß man Polyvinylbutyral mit einer Reinheit von 98 % oder höher gewinnt.

Das Abtrennungsverfahren der vorliegenden Erfindung läßt sich auf verschiedene Arten durchführen. Es läßt sich z.B. auf kontinuierliche Verfahren unter Anwendung üblicher kontinuierlicher Verfahrensanlagen anwenden. Z.Zt. wird ein diskontinuierliches Verfahren unter Anwendung verschiedener Behandlungskreisläufe bevorzugt, in welchen das Polyvinylbutyralmaterial nacheinander mehrmals mit Teilen der flüchtigen Flüssigkeit in Berührung gebracht und die erhaltene Flüssigkeitsphase vor dem Kontakt mit dem nächsten Flüssigkeitsteil von

BAD ORIGINAL

009821/1860



der festen Phase abgetrennt wird, welche das Polyvinylbutyral enthält. Gewöhnlich reichen drei Kreisläufe, um eine gute Abtrennung zu erzielen, doch lassen sich gegebenenfalls auch mehr anwenden, während sich andererseits eine beträchtliche Abtrennung bereits mit nur einem Behandlungskreislauf erzielen läßt.

Ein Vorteil der Erfindung besteht darin, daß die organischen Farben oder andere Farben und Farbstoffe nicht das hier beschriebene Abtrennverfahren beeinträchtigen. Z.B. kann man Polyvinylbutyral aus Abfallmaterial, welches ein Farbstoff enthält, gewinnen, z.B. den Polyvinylbutyralfilm, der zur Verwendung bei der Herstellung von getönten Glaswindschutzscheiben bestimmt ist.

Ein zusätzliches Kennzeichen des hier beschriebenen Verfahrens besteht darin, daß man den Weichmacher allgemein quantitativ, z.B. durch Destillation, aus der Flüssigkeitsphase gewinnen kann. Die Gewinnung des Weichmachers und die Wiederverwendung der flüchtigen Flüssigkeit machen das erfindungsgemäße Verfahren wirtschaftlich noch interessanter.

Die im Verfahren verwendete Flüssigkeit muß flüchtig sein, d.h. sie sollte bei annehmbaren Temperaturen einen beträchtlichen Dampfdruck haben, der sich in der Produktionsanlage erzielen läßt, d.h. etwa 204°C oder niedriger, sodaß sie sich gegebenenfalls bei diesen Temperaturen verdampfen läßt.

Das Mengenverhältnis der Flüssigkeit zu dem

009821/1860

BAD ORIGINAL

Polyvinylbutyralmaterial kann weitgehend schwanken, ohne die Durchführbarkeit des Verfahrens zu beeinträchtigen. Unter der Voraussetzung, daß eine Flüssigkeitsphase aufrechterhalten wird, können bereits kleine Mengen Flüssigkeit in gewissem Umfange zu einer Abtrennung führen. Außerdem können verhältnismäßig sehr große Mengen Flüssigkeit verwendet werden, doch ist dies gewöhnlich nicht sehr erwünscht, da Probleme hinsichtlich der Handhabung und Gewinnung und der damit verbundenen erhöhten Kosten entstehen können. Die Faktoren, welche die Menge der verwendeten Flüssigkeit beeinflussen, sind die Beschaffenheit der Flüssigkeit, die Verfahrensweise, die Anzahl der Behandlungskreisläufe, die Verfahrenstemperatur und dergleichen. Bei einem diskontinuierlichen Verfahren werden im allgemeinen in jedem Behandlungskreislauf mindestens gleiche Gewichte von flüssigem und Polyvinylbutyralmaterial verwendet, doch können gegebenenfalls auch weit schwankende Mengenverhältnisse der Flüssigkeit zum Polyvinylbutyralmaterial von z.B. nur etwa 1:3 oder niedriger verwendet werden, welche jeweils von den oben erörterten Faktoren abhängig sind. Je nach dem Grad der gewünschten Reinheit ist jeder Flüssigkeitsüberschuß verwendbar; eine Grenze wird nur durch praktische Erwägungen gesetzt.

Die Lösungsmittelwirkung der Flüssigkeit ist ein wichtiges Kennzeichen. Die Flüssigkeiten in ihrem Verhältnis zu polymeren Materialien wie z.B. Polyvinylbutyral werden vom Fachmann in Lösungsmittel für das Polymer, Teillösungsmittel, quellende Lösungsmittel

BAD ORIGINAL

009821/1860

und Nicht-Lösungsmittel eingeteilt. Zur Einstufung einer Flüssigkeit in eine dieser Gruppen verwendet man häufig einen Versuch, bei welchem man 10 Gew.% des Polymers - in diesem Falle Polyvinylbutyral - mit 90 Gew.% der Flüssigkeit 24 Stunden bei Raumtemperatur rührt. Erzielt man nach Beendigung dieser Zeit eine klare Lösung ohne Feststoffphase, so ist die Flüssigkeit ein "Lösungsmittel" für Polyvinylbutyral. Bleibt ein festes, jedoch gequollenes Polyvinylbutyral zurück, so enthält die Flüssigkeitsphase wesentliche Mengen gelöstes Butyral, die Flüssigkeit ist ein "Teillösungsmittel" für Polyvinylbutyral. Sobald das feste Polyvinylbutyral gequollen ist, aber die Flüssigkeitsphase kein gelöstes Butyral in wesentlichem Umfang enthält, sieht man die Flüssigkeit als "quellendes Lösungsmittel" für Polyvinylbutyral an.

" Nicht-Lösungsmittel" sind solche Flüssigkeiten, welche weder wesentlich quellen noch das Polyvinylbutyral unter den Versuchsbedingungen lösen.

Zur Durchführung der vorliegenden Erfindung kann jede Flüssigkeit verwendet werden, in welcher der Weichmacher beträchtlich stärker löslich als Polyvinylbutyral ist. Dazu zählen nach dem obengenannten Versuch Nicht-Lösungsmittel und quellende Lösungsmittel; Teillösungsmittel sind ebenfalls verwendbar, im allgemeinen jedoch weniger erwünscht. Außerdem können verschiedene Mischungen und Gemische von Flüssigkeiten verwendet werden und diese können ein Lösungsmittel enthalten; die bevorzugten Flüssigkeiten sind Gemische, welche eine geringe oder

beginnende Quellung des Polyvinylbutyrals liefern, ohne es zu lösen.

Zu den Mitteln, die das Polyvinylbutyral nicht lösen, gehören flüssige aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Hexan, Heptan, Decan, Heptan, Cyclohexan, Cyclohepten, Cycloheptan und andere, vorzugsweise mit bis zu etwa 12 Kohlenstoffatomen sowie verschiedene Isomere und Gemische derartiger Kohlenwasserstoffe einschließlich Lackmacher- und Maler (VMP)-Naphtha, Textilöle, Stoddard-Lösungsmittel, Benzin und dergleichen. Zu den Nicht-Lösungsmitteln zählen außerdem andere Flüssigkeiten verschiedener Arten wie z.B. Butyläther und Nitromethan. Nicht-Lösungsmittel sind sehr wirksam zur Abtrennung des Polyvinylbutyrals, insbesondere dann wenn ein diskontinuierliches Abtrennungsverfahren angewandt wird. Daher bevorzugt man gewöhnlich die Verwendung eines Nicht-Lösungsmittels, zumindestens teilweise.

Zu den sogenannten quellenden Lösungsmitteln, die durch den obigen Versuch gekennzeichnet wurden, zählen aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Toluol und Xylol, 1,1,1-Trichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylendichlorid, Aceton, Diisobutylketon, Acetonylacetone, Äthylacetat, Isopropylacetat, Amylacetat und Nitropropan. Quellende Lösungsmittel können allein verwendet werden, doch sind sie in einem diskontinuierlichen Verfahren weniger erwünscht als solche Flüssigkeiten, in denen das Polyvinylbutyral sowohl unlöslich als auch nicht-quellend ist, doch können sie

BAD ORIGINAL

009821/1860

- 10 -

wirksam in einem kontinuierlichen Verfahren verwendet werden. Häufig jedoch machen sie die Verwendung höherer Mengenverhältnisse des Lösungsmittels zum Butyral erforderlich, z.B. in einem diskontinuierlichen Verfahren im wesentlichen über 1:1.

Es wurde jedoch gefunden, daß der Einschluß eines quellenden Lösungsmittels mit einem, in welchem das Polyvinylbutyral sowohl unlöslich als auch nicht - quellend ist, d.h. einem Nicht-Lösungsmittel, in der zur Behandlung des Polyvinylbutyrals verwendeten Flüssigkeit die Wirksamkeit des Verfahrens erheblich steigert. Dies gilt besonders für den zweiten und die folgenden Kreisläufe eines mehrstufigen diskontinuierlichen Abtrennungsverfahrens. Z.B. bewirkt eine einzige Behandlung mit Hexan allein die Entfernung eines größeren Teils des Weichmachers, doch läßt die Wirksamkeit der Behandlung mit Hexan allein in den folgenden Behandlungen des teilweise abgetrennten Polyvinylbutyrals nach. Es zeigt sich, daß das Polyvinylbutyral bei der Entfernung eines Teils des Weichmachers stärker inert gegenüber dem Ausgangsmaterial ist und daß sich der übrige Weichmacher daher schwieriger durch Kontakt mit dem Hexan entfernen läßt. Wird jedoch ein Teil des Hexans durch ein quellendes Lösungsmittel wie z.B. Toluol ersetzt, um ein mäßig quellendes Gemisch herzustellen, so quillt das Polyvinylbutyral an seiner Oberfläche kontinuierlich und das zwar geringe Quellen erlaubt einen wirksameren Kontakt zwischen der Flüssigkeit und dem Weichmacher.

009821/1860

BAD ORIGINAL

Obwohl also die Flüssigkeit vollständig aus einem oder mehreren Nicht-Lösungsmittel bestehen kann, sollte vorzugsweise ein quellendes Lösungsmittel anwesend sein. Bei der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sollten jedoch am besten mindestens etwa 15 % der Flüssigkeit aus einem Lösungsmittel für den Weichmacher bestehen, in welchem Polyvinylbutyral im wesentlichen unlöslich ist, d.h. aus einem Nicht-Lösungsmittel. In diesen bevorzugten Flüssigkeiten können daher bis zu etwa 85 % der Flüssigkeit aus einem quellenden Lösungsmittel bestehen und nur etwa 10 % des quellenden Lösungsmittels in der Flüssigkeit oder weniger haben eine bedeutende Wirkung zur Förderung der Leistungsfähigkeit des Verfahrens.

Die oben definierten Teillösungsmittel können in Verfahren allein verwendet werden, doch sind sie weniger erwünscht, da sie einen großen Überschuss an Lösungsmittel erforderlich machen, um die Weichmacherentfernung in dem gewünschten Umfang zu erreichen und Polyvinylbutyral in die flüssige Phase verschleppt werden kann. Sie lassen sich jedoch wirksam bei einem kontinuierlichen Verfahren oder als Teil eines Gemischs mit einem Nicht-Lösungsmittel verwenden. Bis zu etwa 40 Gew.% des Teillösungsmittels in Zusammenhang mit einem Nicht-Lösungsmittel führen im allgemeinen zu befriedigenden Ergebnissen in dem bevorzugten diskontinuierlichen Verfahren. Zu diesen Flüssigkeiten, welche Teillösungsmittel sind, zählen Chloroform, Trichloräthylen, Propylen-dichlorid, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Butylacetat (98 %) und 2-Amino-2-methyl-1-pro-

BAD ORIGINAL

009821/1860

- 12 -

panol.

Diese Flüssigkeiten, welche nach dem oben beschriebenen Einstufungsversuch Lösungsmittel für Polyvinylbutyral sind, können bei der vorliegenden Erfindung nicht allein verwendet werden. Sie lassen sich jedoch mit guten Ergebnissen als Teil eines Gemischs mit einem Nicht-Lösungsmittel verwenden, sodaß das Gemisch ein quellendes Lösungsmittel oder ein Teillösungsmittel ergibt. Diese Gemische können gewöhnlich zu etwa 30 Gew.% eines Lösungsmittels in Zusammenhang mit einem Nicht-Lösungsmittel enthalten. Lösungsmittel für Polyvinylbutyral sind Dioxan, Isophoron und Alkohole wie z.B. Methanol, Äthanol, Isopropanol, Butanol, Diacetonalkohol und Äthyl-Cellosolve.

Die Bedingungen wie z.B. Temperatur und Druck, bei denen die Behandlung durchgeführt wird, sind nicht kritisch; es können niedrige oder erhöhte Temperaturen und Drucke unter oder über Normaldruck verwendet werden und die Bedingungen werden nur durch die Stabilität der Bestandteile des Trenngemischs und die wirtschaftlichen Einschränkungen begrenzt, welche durch das Leistungsvermögen und die erhöhten Kosten dieser Verfahren beschränkt werden. Drucke über Normaldruck werden jedoch gewöhnlich vermieden und gewöhnlich werden keine Temperaturen über der Rückflußtemperatur der verwendeten Flüssigkeit verwendet.

Zwar verläuft das Verfahren bei erhöhten Temperaturen in mancher Hinsicht wirksamer als bei Raumtemperatur, doch können derartige Temperaturen die Löslicheitseigenschaften der verschiedenen Flüssigkeiten, die Ver-

009821/1860

BAD ORIGINAL

wendung finden, ändern. Die Auswahl der verwendeten Flüssigkeit ist von ihrer Kennzeichnung bei der Verfahrenstemperatur abhängig. Z.B. wird Hexan unter Rückflußtemperaturen ein quellendes Lösungsmittel und die quellende Wirkung von Lösungsmitteln wie z.B. Toluol wird beim Erhitzen gesteigert. In ähnlicher Weise kann ein quellendes Lösungsmittel bei Raumtemperatur zu einem Teillösungsmittel bei erhöhten Temperaturen werden und ein Teillösungsmittel kann ein Lösungsmittel für Polyvinylbutyral werden.

Eine Reihe von Versuchen, in welchen die relative Wirksamkeiten verschiedener Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische untersucht wurden, zeigen die Wirksamkeit des hier beschriebenen Behandlungsverfahrens. Bei diesen Versuchen wurde eine 100 g-Probe von Polyvinylbutyral-Abfall, welche 29 % Triäthylenglycol-di(2-äthylbutyral) als Weichmacher ("Saflex") enthielt, 2,5 Stunden bei Raumtemperatur in 100 g einer Flüssigkeit der beschriebenen Gruppe gerollt. Dann wurde die Flüssigkeit aus dem Polyvinylbutyral abgezogen und die Menge des entfernten Weichmachers ermittelt. Tabelle I enthält die Daten für bestimmte repräsentative Versuche dieser Reihe (wobei alle Mengenverhältnisse, Teile und Prozente in der Tabelle sowie in der ganzen Beschreibung auf einer Gewichtsbasis zu verstehen sind. Es wurde 99 %-iges handelsübliches Äthylacetat verwendet.)

BAD ORIGINAL

009821/1860



1569262

- 14 -

Tabelle I:

<u>Flüssigkeit</u>	<u>% entfernter Weich- macher</u>
Toluol	22,1
Hexan	49,6
Hexan - 50 % Toluol - 50 %	58,6
Hexan - 75 % Toluol - 25 %	61,0
Hexan - 25 % Toluol - 75 %	44,5
Hexan - 75 % Methyläthylketon - 25 %	56,5
Hexan - 75 % Äthylacetat - 25 %	60,7
Hexan - 50 % 1,1,1-Trichloräthan - 50 %	56,9
VMP Naphtha	44,4
VMP Naphtha - 50 % Toluol - 50 %	54,3
VMP Naphtha - 75 % Äthylacetat - 25 %	55,9
Cyclohexan	46,3
Cyclohexan - 50 % Toluol - 50 %	50,0
Cyclohexan - 75 % Äthylacetat - 25 %	48,0

BAD ORIGINAL

009821/1860

Tabelle I (Fortsetzung)

<u>Flüssigkeit</u>	<u>% entfernter Weich- macher</u>
Heptan	47,6
Heptan - 50 % Toluol - 50 %	54,8
Heptan - 75 % Äthylacetat 25 %	57,6
Butyläther	51,1
Butyläther - 50 % Toluol	49,8
Butyläther - 75 % Äthylacetat - 25 %	51,8
Hepten	49,8
Hepten - 50 % Toluol - 50 %	51,4
Hepten - 75 % Äthylacetat - 25 %	58,3
Hexan - 95 % Äthanol - 5 %	52,8
Hexan - 75 % Äthanol - 25 %	38,0

Bei den oben beschriebenen Versuchen wurden keine optimalen Bedingungen angewendet; es soll lediglich die Wirksamkeit der verschiedenen Flüssigkeiten in einer einfachen und leicht durchführbaren Aus-

BAD ORIGINAL

009821/1860

führungsform der Erfindung verglichen werden.

Wie bereits oben erwähnt wurde, erfordern quellende Lösungsmittel, falls solche verwendet werden, einen Überschuß des quellenden Lösungsmittels gegenüber dem normalerweise verwendeten 1 : 1 Gewichtsverhältnis für eine wirksame Abtrennung. Um die Wirkung der Steigerung des Flüssigkeits-Butyral-Verhältnisses zu zeigen, wurden Versuche auf die gleiche wie oben beschriebene Weise durchgeführt, doch verwendete man in diesem Falle schwankende Mengenverhältnisse des Lösungsmittels zum Polyvinylbutyralfilm. Die Ergebnisse verschiedener derartiger Versuche sind in der untenstehenden Tabelle II aufgeführt:

Tabelle II:

<u>Flüssigkeit</u>	<u>Flüssigkeit: Butyral-Mengenverhältnis</u>	<u>% entfernter Weichmacher</u>
Äthylacetat	3:1	45,3
Äthylacetat	6:1	73,2
Äthylacetat	9:1	81,8
Toluol	3:1	66,3
Toluol	6:1	86,0
Toluol	9:1	87,3
Aceton	3:1	39,0
Aceton	6:1	78,0
Aceton	9:1	87,7

Eine andere Möglichkeit besteht darin, quellende Lösungsmittel sowie Teillösungsmittel mit recht be-

- 17 -

friedigenden Ergebnissen in einem kontinuierlichen Verfahren zu verwenden und in manchen Fällen sind quellende Lösungsmittel in einem derartigen Verfahren wirksamer als Flüssigkeiten, welche ein Nicht-Lösungsmittel enthalten. Ein Kennzeichen für ein derartiges Verfahren besteht darin, daß man die Flüssigkeit kontinuierlich und rasch durch eine Schicht des Polyvinylbutyralmaterials leitet. Es wurden mehrere Versuche ausgeführt, welche die Wirkung eines kontinuierlichen Verfahrens zeigen, wobei man 10 g Flüssigkeit mit 100 g Polyvinylbutyralband-Abfall, welcher etwa 30 % Triäthylenglycol-di(2-äthylbutyrat) enthielt, 10 Sekunden mischte und schüttelte. Die Flüssigkeit wurde dann dekantiert und es wurden weitere 100 g zugesetzt. Nach insgesamt 15 derartiger 10 Sekunden dauernden Waschungen und Dekantierungen wurden die in Tabelle III gezeigten Ergebnisse erzielt.

Tabelle III:

<u>Flüssigkeit</u>	<u>% entfernter Weich - macher</u>
Aceton	93,5
Äthylacetat	89,4
Toluol	84,9

Das oben beschriebene Verfahren läßt sich leicht an industriellen Anlagen anpassen und die Flüssigkeit kann destilliert und im Kreislauf geleitet werden, so daß die erforderliche Gesamtmenge an Flüssigkeit auf ein Minimum beschränkt wird.

BAD ORIGINAL

009821/1860

- 18 -

Nach der bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wurden Versuche auf einer größeren Basis durchgeführt, wobei man 9,07 kg des oben genannten Polyvinylbutyral-Abfalls, der aus 6,44 kg Polyvinylbutyral und 2,63 kg Triäthylenglycol-di-(2-äthylbutyral)-Weichmacher bestand, zerschnittelte und zusammen mit 4,53 kg Hexan und 4,53 kg Toluol in einen Kessel einführte und 8 Stunden bei Raumtemperatur rührte. Nach Beendigung dieser Zeit wurde die flüssige Phase, welche aus 5,22 kg Lösungsmittel und 1,59 kg Weichmacher bestand, abgezogen. Der teilweise abgetrennte Polyvinylbutyralfilm bestand aus 6,44 kg Polyvinylbutyral und 1,04 kg Weichmacher sowie 3,86 kg Lösungsmittel und wurde erneut mit 9,07 kg eines 1:1-Hexan-Toluolgemischs auf die gleiche Weise wie zuvor behandelt. Nach Beendigung dieses zweiten Arbeitsganges wurde eine Lösung von 0,726 kg Weichmacher in 8,47 kg Lösungsmittel abgezogen und der behandelte Polyvinylbutyralfilm bestand aus 6,44 kg Polyvinylbutyral, 0,318 kg Weichmacher und 4,45 kg Lösungsmittel. 9,07 kg der Flüssigkeit wurden erneut wie oben zugesetzt und nach Beendigung dieses Arbeitsganges wurden 9,28 kg Flüssigkeit, welche 0,218 kg Weichmacher enthielt, entfernt. Das übrige Polyvinylbutyral enthielt 0,0998 kg Weichmacher und 4,45 kg Lösungsmittel. Auf diese Weise wurden insgesamt 2,526 kg Weichmacher aus den ursprünglichen 9,07 kg Abfallmaterial entfernt, oder 96,2 % des ursprünglich anwesenden Weichmachers. Nach dem Trocknen zur Entfernung des Lösungsmittels war das Polyvinylbutyral zu 98,5 % rein.

Wie bereits das obige Beispiel zeigte, bleibt

009821/1860

BAD ORIGINAL

ein Teil der Flüssigkeit bei dem Polyvinylbutyral und braucht nicht bei jeder Abtrennung entfernt zu werden. Nach der Beendigung des Verfahrens läßt sich jede übrige Flüssigkeit leicht durch Trocknen, z.B. durch Erhitzen und Verdampfen entfernen. Z.B. kann der Trockenvorgang 1 bis 2 Stunden bei 107 bis 121° in einem Schalentrockner durchgeführt werden. Es sei darauf hingewiesen, daß in vielen Fällen das lösungsmittelnasse Produkt nicht getrocknet zu werden braucht; z.B. kann man es weiter ohne Trocknen zur Verwendung in Überzugszusammensetzungen, Waschgrundlösungen usw. verwenden.

Zwar wurde in dem erläuterten Beispiel jeder Kreislauf etwa 8 Stunden durchgeführt, doch läßt sich diese Zeit wesentlich herabsetzen und in den meisten Fällen kann jeder Arbeitstag in 2 bis 4 Stunden oder weniger ohne merklichen Wirksamkeitsverlust durchgeführt werden. In ähnlicher Weise läßt sich die vorliegende Erfindung leicht auf kontinuierliche Abtrennungsvorgänge anwenden, wenn man übliche Modifizierungen und Anlagen verwendet.

Das auf die oben beschriebene Weise gewonnene Polyvinylbutyral läßt sich auf verschiedene Arten verwenden, in welchen das Abfallmaterial, welches beträchtliche Mengen Weichmacher, d.h. 15 % oder mehr enthält, keine erfolgreiche Verwendung findet. Um dies zu erläutern, wurden drei Proben eines üblichen und weitgehend verwendeten Klebstoffs auf die folgende Weise hergestellt:

BAD ORIGINAL

009821/1860

- 20 -

	Klebstoff <u>A</u>	Klebstoff <u>B</u>	Klebstoff <u>C</u>
Polyvinylbutyral, das auf die obenbeschrie- bene Weise erzielt wurde (getrocknet)	100		
Polyvinylbutyral (Butvar B-72A) für die Verwendung in Sicherheitsglas		100	
Unbehandelter "Saflex"- Abfall			100
BLS-2700 <sup>+</sup> (56 % in Äthanol)	179	179	179
Äthylalkohol	540	540	540
Toluol	180	180	180

<sup>+</sup> Duroplastisches Phenol-Formaldehydharz, das  
durch Kondensation von Phenol mit einem  
Formaldehydüberschuß unter alkalischen Be-  
dingungen hergestellt wurde.

Man wird feststellen, daß die nach dem obigen Ver-  
fahren hergestellten drei Klebstoffe sich nur im Poly-  
vinylbutyralbestandteil unterscheiden. Diese Klebstoffe  
wurden dann unter Anwendung der folgenden Versuche auf  
ihre Bindeeigenschaften hin untersucht:

Schälversuch : Ein etwa 0,00635 cm starker Überzug  
von jedem der Klebstoffe wurde auf zwei 30 x 2,5 cm große  
Streifen aus 0,04064 cm starkem Aluminium aufgestrichen

009821/1860

BAD ORIGINAL

und 20 Minuten bei Raumtemperatur getrocknet. Dann wurde ein zweiter 0,00635 cm dicker Überzug aufgetragen und 1 Stunde bei Raumtemperatur und dann 15 Minuten bei 88°C getrocknet. Die mit Klebstoff überzogenen Aluminiumstreifen wurden durch 20 Minuten Härte bei 7 kg/cm<sup>2</sup> und 149°C aneinandergebunden und die gebundenen Proben wurden durch Abschälen in einem Winkel von 180°C in einem Umfang von 50 cm/Minute voneinander getrennt. Die Klebstoffe A und B trennten sich bei durchschnittlich 624,75 kg/m, während der Klebstoff C bei durchschnittlich nur 446,25 kg/m abblätterte.

Zug-Scher-Versuch: Überlappende Scherproben wurden hergestellt, wobei man chemisch gereinigtes Aluminium mit einer Dicke von 0,163 cm und einer Breite von 2,54 cm verwendete. Die Klebstoffe wurden auf jede Oberfläche als Überzug von einer Dicke von 0,00635 cm aufgetragen, 1 Stunde getrocknet und ein zweiter 0,00635 cm dicker Überzug wurde aufgetragen und über Nacht bei Raumtemperatur getrocknet. Die Streifen wurden dann unter Anwendung einer 1,27 cm breiten Überlappungsstelle aneinander gebunden und 3 Minuten bei 14 kg/cm<sup>2</sup> bei 163°C gehärtet. Unter Anwendung eines Belastungsumfangs von 544 kg/Minute bei 71°C zeigte jeder der Klebstoffe A und B eine durchschnittliche Zugscherfestigkeit von etwa 17,5 kg/cm, während der Klebstoff C den entsprechenden Wert von 12,3 kg/cm<sup>2</sup> zeigte. Die Anwesenheit des Weichmachers verursachte also eine merkliche Erweichung des Klebstoffs C bei 71°C im Vergleich zu den beiden anderen Klebstoffen.



Ein noch größerer Unterschied zwischen den Klebstoffen zeigt sich bei einem langen Haltefähigkeitsversuch, bei dem die auf die oben beschriebene Weise hergestellten Überlappungsproben nach 30 Minuten Härten bei 163°C bei 71°C belastet und bei dieser Temperatur unter einer Belastung gehalten werden, welche etwa 50 % der Bruchbelastung entspricht. Bei diesem Versuch zeigen die Klebstoffe A und B eine um vielfaches größere Haltefähigkeit als der Klebstoff C.

Diese und andere Versuche haben bewiesen, daß die Behandlung von Polyvinylbutyral, welches beträchtliche Mengen Weichmacher mit einer Flüssigkeit der oben beschriebenen Art enthält, zur Herstellung von Polyvinylbutyral führt, das sich in Präparaten verwenden läßt, in denen das weichgemachte Polyvinylbutyral völlig ungeeignet ist.

009821/1860

BAD. ORIGINAL

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Abtrennen von Polyvinylbutyral aus einem homogenen aus Polyvinylbutyral und einem Weichmacher bestehenden Gemisch, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch mit einer flüchtigen Flüssigkeit, in der der Weichmacher löslicher ist als Polyvinylbutyral, bestehend aus:

- a) mindestens einer Verbindung wie aliphatische Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen, Butyläther oder Nitromethan und/oder
- b) aromatische Kohlenwasserstoffe, 1,1,1-Trichloräthan, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylen-dichlorid, Aceton, Diisobutylketon, Acetonyl-aceton, Äthylacetat, Isopropylacetat, Amyl-acetat oder Nitropropan,
- c) 0 bis etwa 40 Gew.% Chloroform, Trichlor-äthylen, Propylendichlorid, Methyläthylketon, Methylisobutylketon, Cyclohexanon, Butylacetat oder 2-Amino-2-äthyl-1-propanol und
- d) 0 bis etwa 30 Gew.% Dioxan, Isophoren, Alko-

hole mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen, Diacetonalkohol oder Äthylenglykolmonoäthyläther, in Kontakt gebracht und die flüssige Phase von Polyvinylbutyral abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Weichmacher Triäthylenglycol-di(2-äthylbutyrat) verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine flüchtige Flüssigkeit verwendet wird, in der mindestens etwa 15 Gew.% einer Verbindung a) enthalten sind.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine flüchtige Flüssigkeit verwendet wird, die aus einem aliphatischen Kohlenwasserstoff mit bis zu 12 Kohlenstoffatomen und einem aromatischen Kohlenwasserstoff besteht.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine flüchtige Flüssigkeit verwendet wird, die aus a) und bis zu 30 Gew.% d) besteht.

6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch mit aufeinanderfolgenden Teilmengen der flüchtigen Flüssigkeit in Berührung bringt, wobei die entstehende flüssige Phase vom Polyvinylbutyral abgetrennt wird,

BAD ORIGINAL

009821/1860


1569262

- 25 -

bevor dieser wieder mit der nächsten Teilmenge der flüchtigen Flüssigkeit in Berührung gebracht wird.

7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die flüchtige Flüssigkeit zu dem Gemisch im Verhältnis 1:3 verwendet wird.

Für PPG Industries, Inc.

  
Rechtsanwalt

BAD ORIGINAL

009821/1860